

553,438

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 novembre 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/094554 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09K 3/14,
B24D 3/14, C04B 35/107

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000927

(22) Date de dépôt international : 15 avril 2004 (15.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/04820 17 avril 2003 (17.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET
D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR]; "Les Miroirs", 18,
Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : MARLIN,
Samuel [FR/FR]; -, 123, Chemin des Romarins, F-13750
Plan d'Orgon (FR).

(74) Mandataire : CABINET JP COLAS; -, 37 avenue
Franklin D. Roosevelt, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ALUMINIUM- AND MAGNESIUM-BASED MOLTEN CERAMIC GRAINS

(54) Titre : GRAINS CERAMIQUES FONDUS A BASE D'ALUMINE ET DE MAGNESIE

(57) Abstract: The invention relates to molten ceramic grains which are intended, for example, for applications involving abrading
tools, having the following average chemical weight composition, expressed in weight percent based on oxide content: Al₂O₃: 93 %
to 97.5 %; MgO: 2.2 to 6.5 %; SiO₂: < 0.1 %; other impurities: < 0.4 %.

(57) Abrégé : Grains céramiques fondus, notamment pour des applications à des outils abrasifs, ayant la composition chimique
pondérale moyenne, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, suivante : Al₂O₃ : 93 % à 97,5 % ; MgO : 2,2 à 6,5 % ; SiO₂ :
< 0,1 % ; autres impuretés : < 0,4 %.

WO 2004/094554 A1

Grains céramiques fondus à base d'alumine et de magnésie

L'invention se rapporte à des grains céramiques à base d'alumine et obtenus par fusion.

Les grains céramiques alumineux sont, entre autres applications, utiles pour la fabrication d'outils abrasifs. On classe généralement les outils abrasifs selon le mode de mise en forme des grains céramiques qui les constituent : abrasifs libres (utilisation des grains en projection ou en suspension, sans support), abrasifs appliqués (grains appliqués sur un support de type toiles ou papiers, les grains étant classiquement disposés sur plusieurs couches) et abrasifs agglomérés (grains agglomérés sous forme de meules circulaires, de bâtons, etc.).

Dans la cas des outils abrasifs agglomérés, les grains abrasifs sont pressés avec un liant organique ou vitreux. Les liants vitreux sont généralement constitués d'oxydes, essentiellement silicatés. Les grains agglomérés doivent présenter eux-mêmes de bonnes propriétés mécaniques à l'abrasion, en particulier présenter une bonne ténacité. Ils doivent en outre pouvoir être fixés solidement au liant (solidité de l'interface).

On trouve aujourd'hui différentes familles de grains céramiques permettant de couvrir toutes ces applications avec des performances variées. On distingue en particulier deux grandes familles selon que les grains sont obtenus par voie sol-gel ou par fusion.

Le procédé par voie sol-gel, tel que décrit par exemple dans EP 1 228 018 (USP 6,287,353) permet de fabriquer des grains à structure cristalline très fine, classiquement submicronique, qui leur confère une excellente efficacité de coupe et une longue durée de vie. La productivité du procédé sol-gel est cependant faible et entraîne des coûts de fabrication élevés.

Les grains fondus obtenus par fusion des matières premières ou « grains fondus » ont classiquement des structures cristallines beaucoup plus grossières et offrent une efficacité de coupe et une durée de vie moindres. Des grains fondus contenant principalement de l'alumine sont par exemple décrits dans US 4,157,898. L'avantage principal de ces grains est leur faible coût de fabrication.

La composition des grains est importante, mais le procédé de fabrication est également déterminant sur les performances. Ainsi, pour une composition donnée,

une microstructure obtenue par voie sol-gel et offrant des propriétés intéressantes ne peut pas facilement être obtenue par fusion.

Le tableau 1 suivant fournit, à titre de comparaison, les résultats à un test de résistance à la fracturation (test A), décrit plus en détail dans la suite de la description, pour deux grains abrasifs à forte teneur en alumine de l'art antérieur. Ces deux grains sont fabriqués et commercialisés par Saint-Gobain Industrial Ceramics. Le grain de corindon blanc est obtenu par fusion et le Cerpass par voie sol-gel. Comme le montre le tableau 1, les compositions chimiques sont très proches (le complément est l'alumine). Mais, le corindon blanc donne un résultat de 119% au test A alors que le Cerpass donne 375%.

Tableau 1

	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Test A
Corindon blanc	< 0,1%	< 0,05%	0,27%	< 0,02%	< 0,02%	0,02%	-	119
Cerpass	0,061%	0,096%	< 0,03%	0,009%	0,014%	-	0,003%	375

Les photos 1 et 2 en annexes représentent, en coupe, des grains de corindon blanc et de Cerpass, respectivement.

Il existe donc un besoin pour des grains alumineux fondus offrant des performances en termes de durée de vie et d'efficacité de coupe meilleures que celles des grains alumineux fondus actuels, mais pouvant être fabriqués à un coût significativement inférieur à celui des grains alumineux obtenus par voie sol-gel.

La présente invention vise à satisfaire ce besoin.

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen de grains fondus ayant la composition chimique pondérale moyenne, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, suivante :

Al₂O₃ : 93 % à 98,5 %

MgO : 2,2 à 6,5 %,

SiO₂ : < 0,1 %

Autres impuretés : < 0,4 %.

Comme nous le verrons plus loin, de tels grains, fabriqués par fusion, sont peu coûteux et présentent néanmoins une longue durée de vie et une excellente efficacité de coupe.

Sauf mention contraire, les pourcentages utilisés dans la présente demande
5 se réfèrent toujours à des pourcentages en poids sur la base des oxydes.

Selon d'autres caractéristiques préférées de l'invention :

- la teneur minimale en magnésie (MgO), en pourcentage en poids sur la base des oxydes, est de 2,3 %, de préférence de 2,45 % et la teneur maximale en MgO, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, est de 4 %, de préférence de
10 2,5 % ;
- la teneur maximale en carbone est de 250 ppm, de préférence de 200 ppm ;
- la teneur maximale en Na_2O , en pourcentage en poids sur la base des oxydes, est de 0,1 %, de préférence de 0,05 % ;

L'invention concerne également un procédé de fabrication de grains
15 céramiques comportant les étapes successives suivantes :

a) préparation d'un mélange de matières premières ayant la composition chimique pondérale moyenne, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, suivante :

- Al_2O_3 : 93 % à 97,5 %
- MgO : 2,2 à 6,5 %,
- 20 SiO_2 : < 0,1 %
- Autres impuretés : < 0,4 %

b) fusion en four à arc électrique, au moyen d'un arc court et avec une énergie de fusion avant coulée comprise entre 2000 et 2500 kWh par tonne dudit mélange de matières premières, dans des conditions réductrices déterminées de manière
25 que le produit obtenu après l'étape c) suivante comporte une teneur en carbone maximale de 250 ppm ;

c) coulée et refroidissement par trempe, de préférence de manière que le liquide fondu soit entièrement solidifié en moins de 3 minutes ;

d) broyage du produit refroidi.

30 Selon d'autres caractéristiques préférées du procédé selon l'invention,

- ledit mélange de matières premières comporte en outre entre 0,8 et 5,5%, de préférence 2,5 %, en masse de carbone et/ou entre 0,8 et 5,5%, de préférence 2,5 %, en masse de copeaux d'aluminium métallique ;

- ledit mélange de matières premières comporte, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, une teneur minimale en magnésie (MgO) de 2,3 %, de préférence de 2,45 %, et une teneur maximale en MgO de 4 % de préférence de 2,5 %.
- 5 – le procédé comporte, après l'étape d), une étape de calcination sous atmosphère oxydante à une température supérieure à 1250°C, de préférence supérieure à 1350°C, de préférence encore supérieure à 1400°C, la température de calcination étant de préférence maintenue pendant une durée d'au moins 30 minutes ;
- le procédé comporte une dernière étape de tamisage des grains broyés et de
10 sélection des grains tamisés, les grains sélectionnés ayant de préférence un grit inférieur ou égal à F50, selon la norme Standard FEPA 42-GB-1984.

L'invention concerne enfin l'utilisation des grains selon l'invention et/ou des grains obtenus au moyen du procédé selon l'invention dans des produits abrasifs, de préférence dans des produits agglomérés ou dans des produits appliqués.

- 15 Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

Les produits donnés en exemples ont été préparés à partir d'un mélange de départ contenant les matières premières suivantes :

- Alumine de type AR75 commercialisée par la société Pechiney et contenant en
20 moyenne 99 % d' Al_2O_3 .
- Magnésie NedMag ® contenant environ 98 % de MgO.

- 25 La silice ainsi que l'oxyde de sodium sont connus pour être néfastes et leurs teneurs respectives doivent être limitées à des traces (<0,1%) introduites à titre d'impuretés dans les matières premières. En effet, la présence de silice conduit à la formation d'une phase vitreuse dont l'influence sur les propriétés abrasives ainsi que sur la dureté du grain est néfaste. La présence d'oxyde de sodium, même à de faibles teneurs, conduit quant à elle à la formation d'alumine bêta. Or cette forme cristalline de l'alumine diminue les propriétés abrasives des grains.

- 30 La teneur des autres impuretés telles CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 ou Cr_2O_3 ne doit pas dépasser 0,3%.

Le mélange de départ a été fondu selon un procédé classique de fusion en four à arc en milieu réducteur, avec ajout de 2,5 % en masse de carbone, par exemple de coke de pétrole, de brai ou de charbon, et de 2,5 % en masse de

copeaux d'aluminium métallique. L'arc électrique était court et l'énergie avant coulée comprise entre 2000 et 2500 kWh par tonne de mélange de matières premières de départ. La tension nécessaire pour l'obtention d'un arc court dépend de nombreux paramètres, bien maîtrisés par l'homme du métier, tels que la taille du four, le
5 nombre et la taille des électrodes.

Le bain des matières premières fondues a ensuite été refroidi rapidement pour favoriser l'obtention de structures fines et orientées, au moyen de dispositifs de coulée entre plaques minces métalliques tels que celui présenté dans le brevet US-A-3,993,119.

10 Le matériau fondu et refroidi, ou « crude », a ensuite été broyé, par exemple sur broyeurs à rouleaux, puis tamisé et classifié en séries de distributions granulométriques (« numéro » ou « grits ») selon la norme de la Fédération Européenne des Fabricants de Produits Abrasifs, norme FEPA Standard 42-GB-1984.

15 Selon l'invention, pour améliorer la résistance à l'impact et la performance abrasive des grains obtenus, les grains ont ensuite subi une étape de traitement thermique. De préférence, le traitement thermique comprend une calcination sous atmosphère oxydante; de préférence sous air, à une température supérieure à 1250°C, de préférence supérieure à 1350°C, de préférence encore supérieure à
20 1400°C, pendant une durée d'au moins 2 minutes, de préférence d'au moins 5 minutes, de préférence encore d'au moins 30 minutes.

Pour les exemples, les grains ont été calcinés sous air à diverses températures pendant des durées variables. Ces paramètres opératoires figurent dans le tableau 2 ci-dessous.

25 L'analyse chimique des produits obtenus est donnée dans le tableau 2. Il s'agit d'une analyse chimique moyenne, donnée en pourcentage en poids.

L'analyse chimique, hors teneur en carbone, est obtenue par fluorescence des rayons X.

30 Le taux de carbone, qui reflète l'état d'oxydo-réduction, est mesuré par absorption infrarouge. Pour ce faire, on broie l'échantillon après séparation magnétique, dans un bol de broyage exempt de carbone (par exemple en alumine-zircone-silice fondue), jusqu'à l'obtention d'une poudre passant au tamis 160 µm. L'échantillon ainsi préparé est analysé avec un appareil LECO ® , modèle CS300.

Le grain de référence est un grain alumineux fondu, élaboré dans des conditions réductrices, et commercialisé sous l'appellation 32AlI par la société Saint-Gobain Industrial Ceramics. Son analyse chimique typique révèle 99,4 % d' Al_2O_3 , 0,4 % de TiO_2 , moins de 0,1 % de Na_2O et moins de 0,02 % de SiO_2 .

- 5 Pour caractériser leurs propriétés mécaniques, les grains ont été soumis à un test de résistance à la fracturation (test A). Ce test vise à déterminer la fraction de grains survivants d'une tranche granulométrique donnée après une sollicitation dans un bol de broyage en acier.

- 10 On utilise un broyeur tournant AUREC type T100 qui met en mouvement un bol cylindrique creux contenant les grains ainsi qu'un anneau et un palet. Le bol est en acier nuance Z200C12 et a un diamètre intérieur de 140 mm et une hauteur de 18 mm. Le palet est cylindrique et creux (diamètre 75 mm, hauteur 46 mm et épaisseur de paroi de 10 mm). L'anneau a un diamètre intérieur de 95 mm et extérieur de 120 mm. Le palet et l'anneau sont en acier de la même nuance que le
15 bol.

Les grains sont tout d'abord tamisés et classés selon les fractions suivantes à tester:

- 20 710/850 μm pour représenter le grain de numéro F24,
500/600 μm pour représenter le grain de numéro F36,
300/355 μm pour représenter le grain de numéro F54,
250/300 μm pour représenter le grain de numéro F60
180/212 μm pour représenter le grain de numéro F80,
106/125 μm pour représenter le grain de numéro F120,

- 25 Les grains sont ensuite déferrés par séparation magnétique. Le bol est nettoyé à l'air comprimé avant que l'on y introduise un échantillon de 25 grammes de grains. Le broyeur est mis en route à sa vitesse nominale (1400 tours/min) pendant 5 secondes. L'échantillon est ensuite extrait à l'aide d'un pinceau (N°50). On analyse alors sa répartition granulométrique en l'introduisant sur une série de tamis à l'aide d'une tamiseuse ROTAP, pendant 5 minutes. Puis on mesure la masse de grains ne
30 passant pas le tamis d'ouverture 425 μm . Cette masse, donnée en pourcentage par rapport à la masse restante dans les mêmes conditions pour l'échantillon de référence, correspond au résultat du test A.

On considère que la valeur obtenue lors du test A doit être supérieure à 190, (c'est-à-dire que la masse de grains ne passant pas le tamis d'ouverture 425 μm est

au moins 1,9 fois supérieure à celle de la référence), de préférence doit être supérieure à 300, (c'est-à-dire que la masse de grains ne passant pas le tamis d'ouverture 425 μm est au moins 3 fois supérieure à celle de la référence), pour que l'effet soit suffisamment marqué pour que ces grains puissent être utilisés dans des

5 produits abrasifs.

Pour évaluer l'efficacité de coupe des grains obtenus, nous avons mis en œuvre le test B suivant.

Dans ce test, la préparation des échantillons est identique à celle du test A. On utilise le même appareillage et le même mode opératoire. Après tamisage de
10 l'échantillon testé, on réintroduit l'ensemble de l'échantillon pendant 145 secondes dans le broyeur. L'échantillon est ensuite extrait à l'aide d'un pinceau dur et on mesure le taux de fer par diffraction des rayons X. Cette valeur, donnée en pourcentage par rapport à la valeur obtenue dans le même test pour l'échantillon de référence, est le résultat du test B.

15 On considère que la valeur obtenue lors du test B doit être supérieure ou égale à 70 % pour que l'efficacité de coupe soit satisfaisante.

Tableau 2

Ex.	Traitement thermique (calcination)		Composition en % en poids					Etat redox	Taille Grains (Grit)	Test A	Test B
	Temp. (°C)	Durée (minutes)	% Al ₂ O ₃	% MgO	% SiO ₂	% Na ₂ O	Autres impur.	C (ppm)			
1	1400	35	> 98,68	0,87	< 0,1	< 0,05	< 0,3	155	F24	162	89
2	1400	35	> 98,2	1,35	< 0,1	< 0,05	< 0,3	113	F24	220	67
3	1300	60	> 98	1,55	< 0,1	< 0,05	< 0,3	74	F24	303	85
4	1300	60	> 97,94	1,61	< 0,1	< 0,05	< 0,3	83	F24	336	83
5	1400	120	> 97,78	1,75	< 0,1	0,07	< 0,3		F24	377	88
6	1300	120	> 97,08	2,47	< 0,1	< 0,05	< 0,3	175	F24	368	98
7	1400	5	> 97,08	2,47	< 0,1	< 0,05	< 0,3	165	F24	305	109
8	1400	30	> 97,08	2,47	< 0,1	< 0,05	< 0,3	165	F24	326	100
9	1400	45	> 97,08	2,47	< 0,1	< 0,05	< 0,3	170	F24	382	93
10	1400	120	> 97,08	2,47	< 0,1	< 0,05	< 0,3	168	F24	349	98
11	1400	600	> 97,08	2,47	< 0,1	< 0,05	< 0,3	165	F24	351	100
12	1400	120	> 96,85	2,68	< 0,1	0,07	< 0,3		F24	388	85
13	1400	35	> 96,26	3,39	< 0,1	< 0,05	< 0,2		F24	303	
14	1400	35	> 96,26	3,39	< 0,1	< 0,05	< 0,2		F54	158	
15	1400	40	> 96,26	3,39	< 0,1	< 0,05	< 0,2		F80	106	
16	1400	45	> 96,03	3,6	< 0,1	0,07	< 0,2	315	F36	206	67
17	1400	50	> 95,89	3,76	< 0,1	< 0,05	< 0,2	220	F36	275	70
18	1400	45	> 95,89	3,76	< 0,1	< 0,05	< 0,2	180	F36	193	105
19	1300	120	> 95,67	3,88	< 0,1	< 0,05	< 0,3	90	F24	274	92
20	1400	5	> 95,67	3,88	< 0,1	< 0,05	< 0,3	80	F24	282	94
21	1400	30	> 95,67	3,88	< 0,1	< 0,05	< 0,3	70	F24	314	97
22	1400	120	> 95,67	3,88	< 0,1	< 0,05	< 0,3	72	F24	333	92
23	1400	45	> 95,77	3,88	< 0,1	< 0,05	< 0,2		F24	324	82
24	1400	45	> 95,77	3,88	< 0,1	< 0,05	< 0,2		F60	134	68
25	1400	60	> 95,69	3,95	< 0,1	0,06	< 0,2		F36	334	83
26	1400	60	> 95,69	3,95	< 0,1	0,06	< 0,2		F60	137	64
27	1400	60	> 95,69	3,95	< 0,1	0,06	< 0,2		F120	99	67
28	1400	20	> 95,69	3,95	< 0,1	0,06	< 0,2		F60	98	
29	1300	20	> 95,69	3,95	< 0,1	0,06	< 0,2		F60	97	
30	1400	35	> 95,11	4,54	< 0,1	< 0,05	< 0,2	75	F24	320	74
31	1400	35	> 94,41	5,24	< 0,1	< 0,05	< 0,2		F24	316	73
32	1400	45	> 93,53	6,12	< 0,1	< 0,05	< 0,2	93	F24	309	71
33	1400	45	> 93,06	6,59	< 0,1	< 0,05	< 0,2	87	F24	305	62
34	1400	120	> 92,54	7,01	< 0,1	< 0,05	< 0,3	106	F24	290	51

Les exemples du tableau 2 permettent de constater qu'une teneur en MgO supérieure à 1,5 % est nécessaire pour que la résistance à la fracturation des grains soit améliorée. Le tableau 2 indique également qu'une teneur en MgO supérieure à 6,5 % dégrade les qualités du grain obtenu, en particulier son efficacité de coupe, mais aussi la résistance à la fracturation est elle aussi dégradée.

De préférence, la teneur minimale en MgO est de 2,2 %, de préférence encore de 2,45 %.

De préférence, la teneur maximale en MgO est de 4 %, de préférence encore de 2,5 %.

5 Des analyses complémentaires (Microscope Electronique à Balayage) pour étudier les phases cristallines révèlent que les produits de l'invention sont constitués de cristaux de corindon 1 (alumine alpha) entourés d'une phase spinelle $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ non stoechiométrique 2 (voir photo 3 annexée). La taille moyenne des cristaux de corindon est de 18 à 20 μm . Typiquement, 90 % des cristaux ont une taille supérieure
10 à 9 μm et 90 % ont une taille inférieure à 27 μm . 100 % des cristaux ont une taille supérieure à 5 μm .

La comparaison des exemples 13 et 14, ou des exemples 23 et 24, ou des exemples 26, 27 et 28, illustre l'influence de la taille des grains. Les grains résistent d'autant mieux à la fracturation et présente une capacité de coupe d'autant meilleure
15 qu'ils sont gros, c'est-à-dire plus leur « grit » est petit.

Pour les applications très exigeantes, par exemple pour une utilisation dans un outil de meulage à forte pression, on sélectionne de préférence les grains les plus gros, de préférence les grains grossiers ayant un grit inférieur ou égal au grit F60, de préférence inférieur au grit F50, de préférence encore inférieur au grit F36.

20 L'étape de fusion dans des conditions réductrices du procédé selon l'invention génère des produits ayant une teneur en carbone faible. De préférence, le procédé est conduit, selon des techniques classiques pour l'homme du métier, de manière que le teneur en carbone soit inférieure à 250 ppm, de préférence inférieure à 200 ppm, de préférence encore inférieure à 180 ppm.

25 Avantageusement, la faible teneur en carbone des grains selon l'invention les rend particulièrement adaptés pour une utilisation dans des abrasifs agglomérés.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés ci-dessus, fournis à titre illustratif et non limitatif.

REVENDICATIONS

1. Grains céramiques fondus ayant la composition chimique pondérale moyenne, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, suivante :
 - Al₂O₃ : 93 % à 98,5 %
 - 5 MgO : 2,2 à 6,5 %,
 - SiO₂ : < 0,1 %
 - Autres impuretés : < 0,4 %
2. Grains selon la revendication 1, caractérisés en ce que la teneur minimale en MgO, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, est de 2,3 %.
- 10 3. Grains selon la revendication 1, caractérisés en ce que la teneur minimale en MgO, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, est de 2,45 %.
4. Grains selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la teneur maximale en MgO, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, est de 4 %.
- 15 5. Grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que la teneur maximale en MgO, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, est de 2,5 %.
6. Grains selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la teneur maximale en carbone est de 250 ppm.
- 20 7. Grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la teneur maximale en carbone est de 200 ppm.
8. Grains selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la teneur maximale en Na₂O en pourcentage en poids sur la base des oxydes, est de 0,1 %, de préférence de 0,05 %.
- 25 9. Grains selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de cristaux de corindon entourés d'une phase spinelle MgO-Al₂O₃ non stoechiométrique.

10. Grains selon la revendication 9, caractérisés en ce que la taille moyenne desdits cristaux de corindon est comprise entre 18 et 20 μm .
11. Grains selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisés en ce que 90 % desdits cristaux de corindon ont une taille supérieure à 9 μm et/ou 90 % ont une taille inférieure à 27 μm .
12. Grains selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisés en ce que 100 % desdits cristaux de corindon ont une taille supérieure à 5 μm .
13. Procédé de fabrication de grains céramiques comportant les étapes successives suivantes :
- 10 a) préparation d'un mélange de matières premières ayant la composition chimique pondérale moyenne, en pourcentage en poids sur la base des oxydes, suivante :
- 15 Al_2O_3 : 93 % à 97,5 %
 MgO : 2,2 à 6,5 %, SiO_2 : < 0,1 %
Autres impuretés : < 0,4 %
- 20 b) fusion en four à arc électrique, au moyen d'un arc court et avec une énergie avant coulée comprise entre 2000 et 2500 kWh par tonne dudit mélange de matières premières, dans des conditions réductrices déterminées de manière que le produit obtenu après l'étape c) suivante comporte une teneur en carbone maximale de 250 ppm ;
- c) coulée et refroidissement par trempe ;
- d) broyage du produit refroidi.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit mélange de matières premières comporte en outre entre 0,8 et 5,5 % en masse de carbone et/ou entre 0,8 et 5,5 % en masse de copeaux d'aluminium métallique.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, caractérisé en ce qu'il comporte, après l'étape d), une étape de calcination sous atmosphère oxydante à une température supérieure à 1250°C.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la température de calcination est supérieure à 1350°C.
17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la température de calcination est supérieure à 1400°C.
- 5 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la température de calcination est maintenue pendant une durée d'au moins 5 minutes.
- 10 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé en ce qu'il comporte une dernière étape de tamisage des grains broyés et de sélection des grains tamisés.
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que lesdits grains sélectionnés ont un grit inférieur ou égal à F50 selon la norme Standard FEPA 42-GB-1984.
- 15 21. Utilisation des grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 et/ou des grains obtenus au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, dans des produits abrasifs.
22. Utilisation des grains selon la revendication 21, caractérisé en ce que lesdits produits abrasifs sont des produits agglomérés ou des produits appliqués

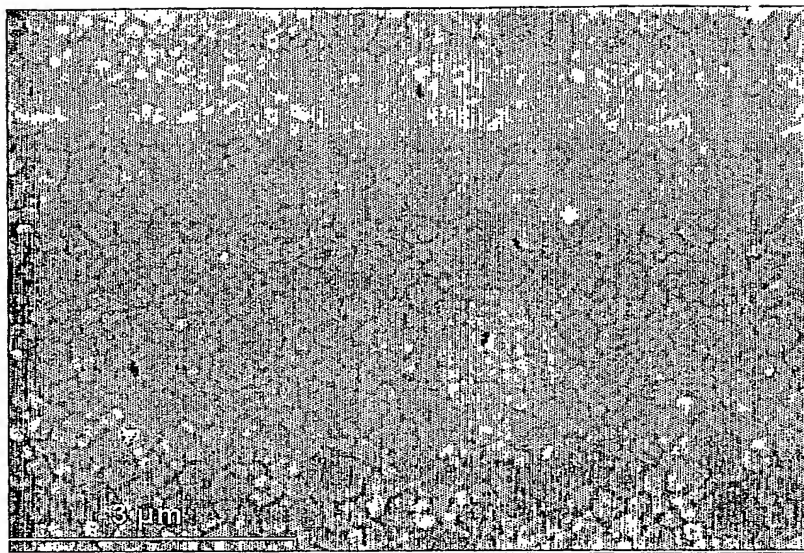
1/3

Photo 1 : Corindon blanc



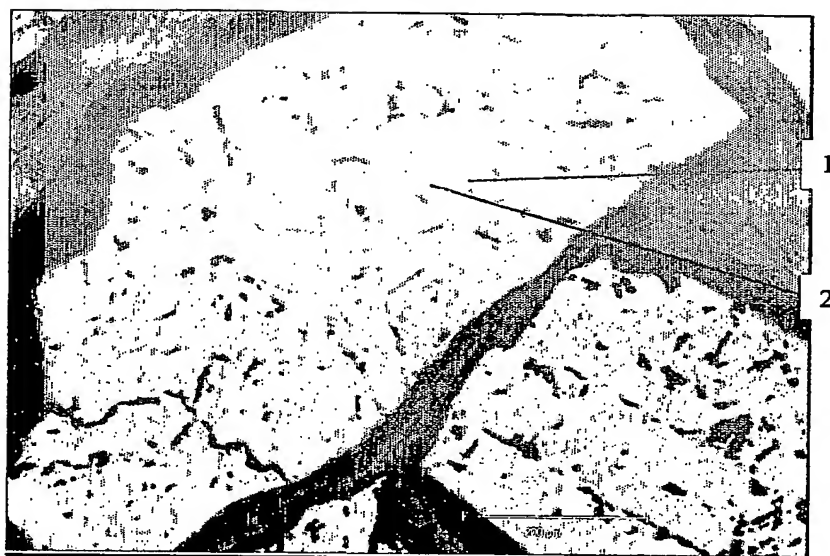
2/3

Photo 2 : Cerpasse



3/3

Photo 3



200 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K3/14 B24D3/14 C04B35/107

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K B24D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 642 694 A (N PROIZV OB TULATSCHERMET) 10 August 1990 (1990-08-10) page 5, line 4 - page 10, line 21 examples 6-10; table 1 examples 1-6; table 2	1-22
A	US 4 157 898 A (CICHY PAUL ET AL) 12 June 1979 (1979-06-12) cited in the application examples	13-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2004

Date of mailing of the international search report

11.10.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000927

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 2642694	A	10-08-1990	US	4906255 A		06-03-1990
			CH	677928 A5		15-07-1991
			DE	3900514 A1		12-07-1990
			ES	2009697 A6		01-10-1989
			FR	2642694 A1		10-08-1990
			GB	2227494 A		01-08-1990
			JP	2185587 A		19-07-1990

US 4157898	A	12-06-1979	US	4111668 A		05-09-1978
			US	RE31725 E		06-11-1984
			AT	362253 B		27-04-1981
			AT	382477 A		15-09-1980
			AU	505412 B2		22-11-1979
			AU	2565477 A		07-12-1978
			BR	7703484 A		14-03-1978
			CA	1074574 A1		01-04-1980
			CH	622281 A5		31-03-1981
			DE	2723036 A1		15-12-1977
			ES	459159 A1		16-04-1978
			FR	2353617 A1		30-12-1977
			GB	1583184 A		21-01-1981
			JP	1301060 C		14-02-1986
			JP	52147393 A		07-12-1977
			JP	60023715 B		08-06-1985
			SE	435920 B		29-10-1984
			SE	7706313 A		02-12-1977
			US	RE31128 E		18-01-1983
			ZA	7703241 A		26-04-1978

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000927

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09K3/14 B24D3/14 C04B35/107

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09K B24D C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 642 694 A (N PROIZV OB TULATSCHERMET) 10 août 1990 (1990-08-10) page 5, ligne 4 - page 10, ligne 21 exemples 6-10; tableau 1 exemples 1-6; tableau 2	1-22
A	US 4 157 898 A (CICHY PAUL ET AL) 12 juin 1979 (1979-06-12) cité dans la demande exemples	13-20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

*** Catégories spéciales de documents cités:**

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 octobre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

1. 10. 04

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Munro, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/000927

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2642694	A	10-08-1990	US	4906255 A	06-03-1990
			CH	677928 A5	15-07-1991
			DE	3900514 A1	12-07-1990
			ES	2009697 A6	01-10-1989
			FR	2642694 A1	10-08-1990
			GB	2227494 A	01-08-1990
			JP	2185587 A	19-07-1990

US 4157898	A	12-06-1979	US	4111668 A	05-09-1978
			US	RE31725 E	06-11-1984
			AT	362253 B	27-04-1981
			AT	382477 A	15-09-1980
			AU	505412 B2	22-11-1979
			AU	2565477 A	07-12-1978
			BR	7703484 A	14-03-1978
			CA	1074574 A1	01-04-1980
			CH	622281 A5	31-03-1981
			DE	2723036 A1	15-12-1977
			ES	459159 A1	16-04-1978
			FR	2353617 A1	30-12-1977
			GB	1583184 A	21-01-1981
			JP	1301060 C	14-02-1986
			JP	52147393 A	07-12-1977
			JP	60023715 B	08-06-1985
			SE	435920 B	29-10-1984
			SE	7706313 A	02-12-1977
			US	RE31128 E	18-01-1983
			ZA	7703241 A	26-04-1978